

**RECOVERY OF CATALYTIC COMPONENT FROM HETEROPOLY-ACID SALT TYPE CATALYST****Publication number:** JP7213922**Publication date:** 1995-08-15**Inventor:** SATO SADAYOSHI; SUZUKI MASARO; ITO TAKEO;  
SANO KENICHI; MIYAHARA KUNIAKI**Applicant:** NIPPON MUKI KAGAKU KOGYO KK; SHOWA DENKO  
KK**Classification:****- international:** B01J38/00; B01J38/64; C07B61/00; C07C69/15;  
C07B61/00; B01J38/00; C07B61/00; C07C69/00;  
C07B61/00; (IPC1-7): B01J38/00; C07B61/00;  
C07C69/15**- european:****Application number:** JP19940014438 19940208**Priority number(s):** JP19940014438 19940208**Report a data error here****Abstract of JP7213922**

**PURPOSE:**To efficiently and purely recover 12-type heteropoly-acid by adding sodium hydroxide to a heteropoly-acid salt type catalyst to heat and decompose the catalyst and bringing the resultant soln. into contact with an Na type strong acidic cation exchange resin to perfectly separate Cs, Rb, Tl and K.

**CONSTITUTION:**Sodium hydroxide wherein an atomic ratio of Na/M is 0.5:1.0 is added to a white fine powder catalyst represented by  $\text{AmH}_3\text{-m}(\text{PM}_{12}\text{O}_{40})$  (wherein M is W or Mo A is Cs Rb Tl or K and (m) is an integer of 1-3) or  $\text{AmH}_4\text{-m}(\text{SiM}_{12}\text{O}_{40})$  (wherein (m) is an integer of 1-4 and M and A are elements mentioned above) to decompose the catalyst under heating and the resultant soln. is brought into contact with an Na type strong acidic cation exchange resin to selectively separate Cs, Rb, Tl and K. These elements are eluted by sulfuric acid of 0.5mol concn. or more to be recovered as sulfates. Next, when  $\text{Na}^{+}$  is exchanged with  $\text{H}^{+}$  of an H-type strong acidic cation exchange resin with respect to sodium silicomolybdate, 12-type heteropoly-acid is efficiently and purely recovered.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-213922

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 38/00	3 0 1 Q			
C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 0 7 C 69/15		9279-4H		

審査請求 有 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-14438	(71)出願人	592036977 日本無機化学工業株式会社 東京都板橋区舟渡3丁目14番1号
(22)出願日	平成6年(1994)2月8日	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
		(72)発明者	佐藤 貞義 東京都板橋区舟渡3丁目14番1号 日本無機化学工業株式会社内
		(72)発明者	鈴木 正郎 東京都板橋区舟渡3丁目14番1号 日本無機化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヘテロポリ酸塩系触媒からの触媒成分の回収方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は、使用済みのヘテロポリ酸塩系触媒より、遊離酸生成に悪影響を及ぼすCs、Rb、Tl、Kを完全に分離して、12型ヘテロポリ酸を効率よく、かつ純粋に回収する方法を提供する。

【構成】 この回収方法は、1) 一般式  $A_m H_{(8-n)-m} (X M_{12} O_{40})$  (ここにAはCs、Rb、TlまたはK、XはPまたはSi、MはWまたはMo、nはXがPのとき5で、Siのとき4、mはXがPのとき1~3の整数で、Siのとき1~4の整数を示す) で表されるヘテロポリ酸塩系触媒に、Na/Mの原子比が0.5~1.0の水酸化ナトリウムを加えて加熱分解した後、Na型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させて、Cs、Rb、TlまたはKを選択的に分離する第一の工程と、2) 第一の工程で分離したCs、Rb、TlまたはKを0.5モル濃度以上の硫酸で溶離させて、それぞれの硫酸塩として回収する第二の工程と、3) Cs、Rb、TlまたはKを分離したヘテロポリ酸のNa塩溶液を、H型強酸性陽イオン交換樹脂で処理して12型ヘテロポリ酸として回収する第三の工程とからなるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1) 一般式  $A_m H_{(8-n)-m} (X M_{12} O_{40})$  (ここに A は Cs、Rb、Tl または K、X は P または Si、M は W または Mo、n は X が P のとき 5 で、Si のとき 4、m は X が P のとき 1~3 の整数で、Si のとき 1~4 の整数を示す) で表されるヘテロポリ酸塩系触媒に、Na/M の原子比が 0.5~1.0 の範囲の水酸化ナトリウムを加えて加熱分解し、その溶液を Na 型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させて、Cs、Rb、Tl または K を選択的に分離する第一の工程と、  
2) 第一の工程で分離した Cs、Rb、Tl または K を 0.5 モル濃度以上の硫酸で溶離させて、それぞれの硫酸塩として回収する第二の工程と、  
3) Cs、Rb、Tl または K を分離したヘテロポリ酸の Na 塩溶液を、H 型強酸性陽イオン交換樹脂で処理して 12 型ヘテロポリ酸として回収する第三の工程とからなることを特徴とするヘテロポリ酸塩系触媒からの触媒成分の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレンと酢酸との気相反応による酢酸エステル合成触媒、低級脂肪酸エステル合成触媒、イオン交換樹脂の代替えとしての固体酸触媒等、各種の反応に有用な、ヘテロポリ酸塩系触媒からの触媒成分の回収方法に係わるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 Keggin (ケギン) 型リンタングステン酸、ケイタングステン酸等の有するプロトンの一部または全部をイオン半径の大きい (1.1 Å 以上) 金属と置換したヘテロポリ酸塩系触媒は、近年、上記の各種反応触媒として有効なことが認められ、工業化を目的として活発な研究が進められている (特開平 4-139148 号、4-139149 号、5-255185 号、5-65248 号、5-294894 号、5-301842 号各公報参照)。これらの使用済みの触媒には、高価な W、Mo、Cs、Rb、Tl などが多量に含まれている。この組成の一例を挙げると、次の通りである。

・リンタングステン酸の Cs 塩:

$WO_3 \cdots 30 \sim 85\%$ 、 $Cs_2 O \cdots 5 \sim 15\%$ 、 $P_2 O_5 \cdots 2 \sim 3\%$ 。

・ケイタングステン酸の Cs 塩:

$WO_3 \cdots 30 \sim 85\%$ 、 $Cs_2 O \cdots 5 \sim 15\%$ 、 $Si O_2 \cdots 2 \sim 3\%$ 。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、ヘテロポリ酸の有するプロトンの一部または全部をイオン半径 1.1 Å 以上の金属、例えば Cs、Rb、Tl、K 等で置換されたヘテロポリ酸塩の固体触媒は、極めて難溶性または不溶性であり、これらの塩は強塩基によってのみ完全に分離する。したがって、この使用済み触媒を回収する手法の主眼は、如何にして最も経済的かつ完全に分離するか

にある。従来、この点について種々の提案がなされているが、その分離方法を大別すると次の通りである。

1) アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩等と  $MO_3$  (M は W または Mo) と反応して水溶性塩を作る物質を、使用済み触媒に加えて分解後、その溶液の pH を調整し、塩化マグネシウム、アンモニウム塩を加えて P、Si 等を沈殿分離した溶液について、 $Ca^{+2}$  との複分解反応により、W、Mo をカルシウム塩として回収し、Cs、Rb 等はミョウバン法で回収する方法。

2) ヘテロポリ酸の Rb 塩等を水酸化ナトリウム溶液に溶解し、その pH を無機酸で調整し、H 型陽イオン交換樹脂と接触して  $Rb^+$  と  $Na^+$  とを相互に吸着させ、溶離により  $Rb^+$  と  $Na^+$  とを分離する方法。

【0004】 上記 1) 法は、回収した  $CaWO_4$  を単独でタングステン系ヘテロポリ酸の原料またはタングステンのアルカリ金属塩、例えばタングステン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウムとする場合、 $CaWO_4$  を塩酸、硝酸などの無機酸により高温で分解し、黄色のタングステン酸に精製分離しなければならない。すなわち、この方法では多量の酸、アルカリを消費し、多量の塩類を排出する結果となる。さらに、本発明者らが、このようにして分離した原料を用いて、12-リンタングステン酸、12-リンモリブデン酸、12-ケイタングステン酸および 12-ケイモリブデン酸を合成したところでは、50~100ppm の  $Cs^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Tl^+$  が結晶に混入し、水溶液に重大な悪影響を及ぼすことが判明した。上記 2) 法は、本発明者らの実験によると、100ppm 以上の  $Cs^+$  濃度では樹脂中で再度  $Cs_m H_{3-m} (PW_{12} O_{40})$ 、 $Cs_m H_{4-m} (SiW_{12} O_{40})$  が生成し白濁した。また、そのほかの Rb、Tl イオンも同様の挙動を示した。一般論として、陽イオン交換樹脂に対する選択性は、イオン価が等しい場合には原子番号の大きさに比例して大きくなる筈であるが、事実はこちらに反して、 $Na^+$  と  $Cs^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Tl^+$ 、 $K^+$  の相互吸着分離は成立しなかった。

【0005】 したがって、本発明の目的は、12 型ヘテロポリ酸を 1.1 Å 以上のイオン半径を持つ Cs、Rb、Tl、K 等で置換した、使用済みのモリブデン、タングステン系ヘテロポリ酸塩より、遊離酸生成に悪影響を及ぼす Cs、Rb、Tl、K 等を完全に分離して、12 型ヘテロポリ酸を効率よく、かつ純粋に回収する方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題の解決のため鋭意研究を重ねた結果、一般式:

$A_m H_{3-m} (PM_{12} O_{40})$  (ここに M は W または Mo、A は Cs、Rb、Tl または K、m は 1~3 の整数を示す) または

$A_m H_{4-m} (SiM_{12} O_{40})$  (ここに M は W または Mo、A は Cs、Rb、Tl または K、m は 1~4 の整数を示す)

す)で示される白色微粉体触媒に、 $\text{Na}/\text{M}$ の原子比が 0.5~1.0の範囲の水酸化ナトリウムを加えて加熱分解した後、 $\text{Na}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させることにより、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{K}$ 等を選択的に分離し、得られたリンタングステン酸の $\text{Na}$ 塩、リンモリブデン酸の $\text{Na}$ 塩、ケイタングステン酸の $\text{Na}$ 塩またはケイモリブデン酸の $\text{Na}$ 塩について、 $\text{H}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂の $\text{H}^+$ と $\text{Na}^+$ とを交換すると、12型ヘテロポリ酸が効率よく、しかも純粋に回収できること、また $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ 等の高価な元素は硫酸で溶離し硫酸塩として回収できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明によるヘテロポリ酸塩系触媒からの触媒成分の回収方法は、

1) 一般式  $\text{A}_m \text{H} (8-n) -m$  ( $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ) (ここに $\text{A}$ は $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ または $\text{K}$ 、 $\text{X}$ は $\text{P}$ または $\text{Si}$ 、 $\text{M}$ は $\text{W}$ または $\text{Mo}$ 、 $n$ は $\text{X}$ が $\text{P}$ のとき5で、 $\text{Si}$ のとき4、 $m$ は $\text{X}$ が $\text{P}$ のとき1~3の整数で、 $\text{Si}$ のとき1~4の整数を示す)で表されるヘテロポリ酸塩系触媒に、 $\text{Na}/\text{M}$ の原子比が 0.5~1.0の範囲の水酸化ナトリウムを加えて加熱分解し、その溶液を $\text{Na}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂と接触させて、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ または $\text{K}$ を選択的に分離する第一の工程と、

2) 第一の工程で分離した $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ または $\text{K}$ を 0.5モル濃度以上の硫酸で溶離させて、それぞれの硫酸塩として回収する第二の工程と、

3)  $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ または $\text{K}$ を分離したヘテロポリ酸の $\text{Na}$ 塩溶液を、 $\text{H}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂で処理して12型ヘテロポリ酸として回収する第三の工程とからなることを特徴とするものである。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において対象となる触媒は、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸およびケイモリブデン酸のプロトンの全部または一部を $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ または $\text{K}$ で置換したヘテロポリ酸塩を、活性成分等に担持した触媒であっても好適に適用される。本発明により上記ヘテロポリ酸塩系触媒から触媒成分を回収する第一の工程では、まず上記触媒を水酸化ナトリウムと接触させて、ヘテロポリ酸塩成分を分解抽出する。その際、 $\text{Na}/\text{M}$ の原子比が 0.5~1.0の範囲の水酸化ナトリウムを使用するが、このとき原子比が 0.5未満ではヘテロポリ酸塩を分解抽出することができず、また原子比が 1.0を超えると抽出液が安定しない。好ましい実施態様では、水酸化ナトリウムを用いて90℃以上で、上記ヘテロポリ酸塩系触媒成分を分解抽出した後、濾過等により微量の沈殿物を分離する。

【0009】つぎに、得られた溶液を $\text{Na}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂柱に通すと、溶液中に存在する、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ および $\text{PO}_4^{3-}$  (以上、リンタングステン酸の $\text{Cs}$ 塩の場合)、または $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ および $\text{SiO}_3^{2-}$  (以上、ケイタングステン酸の $\text{C}$

$\text{s}$ 塩の場合)は、 $\text{Na}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂の $\text{Na}^+$ と $\text{Cs}^+$ が選択的に交換し、ヘテロポリ酸の $\text{Na}$ 塩溶液となる。これはモリブデン系ヘテロポリ酸においても同様である。本発明で用いられる強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、アンバーライトIR-120 (ロームアンドハース社製、商品名)、ダウレックス50W-12 (ダウケミカル社製、商品名)、ダイヤイオンSK-1B (三菱化成工業社製、商品名)等が挙げられる。接触の方法としては、これら強酸性陽イオン交換樹脂をカラムに適当な充填密度で充填してイオン交換柱を作り、得られた水溶液を通流させる方法が好適である。また、イオン交換柱を複数本連結した多段方式は高純度化、分離効率の点から好ましい手法である。

【0010】本発明の第二の工程では、第一の工程で吸着したイオン交換樹脂柱に 0.5モル濃度以上の硫酸を通して溶離し、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Tl}$ の各元素を硫酸塩として回収することができる。この際、0.5モル濃度未満では効率的な溶離ができない。さらに、本発明の第三の工程では、第一の工程で吸着除去した溶出液、すなわちヘテロポリ酸の $\text{Na}$ 塩を $\text{H}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂柱に接触させ、溶液中に存在する $\text{Na}^+$ と $\text{H}$ 型イオン交換樹脂の $\text{H}^+$ とを交換すると同時に、イオン交換過程でKeggin (ケギン) 構造化させることにより、12-リンタングステン酸、12-ケイタングステン酸、12-リンモリブデン酸または12-ケイモリブデン酸の水溶液を高純度、高収率で回収することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

使用済みの触媒を、予め抜き取って分析したところ、次の結果が得られた。

$\text{WO}_3$  : 85重量%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  : 2.2重量%、 $\text{Cs}_2\text{O}$  : 11重量%。

水酸化ナトリウム (試薬特級) 6.1gを含む水酸化ナトリウム水溶液 500mlに上記触媒50gを加え、90℃以上で加熱溶解し、冷却後濾過を行い、極少量の未溶解物を除去し、溶解液 500mlを得た。この溶解液の組成は $\text{W}$  : 0.36mol/L、 $\text{P}$  : 0.03mol/L、 $\text{Cs}$  : 0.08mol/Lおよび $\text{Na}$  : 0.3mol/Lであった。つぎに、 $\text{Na}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂 : ダイヤイオン SK-1B (三菱化成社製、商品名) 200mlを充填した内径19mm、高さ 800mmのガラス管で作成したカラムに、上記の溶解液を流速 500ml/hで通した後、さらにイオン交換水約 200mlを通してカラム内を洗浄した。

【0012】イオン交換処理した流出液について、 $\text{Cs}^+$ を分析したが検出されなかった。そこで、 $\text{H}$ 型強酸性陽イオン交換樹脂 : アンバーライトIR-120 (ロームアンドハース社製、商品名) 150mlを充填した内径19mm、高さ 400mmのガラス管で作成したカラムの上部から、上記

Cs<sup>+</sup> 除去液を流速 500ml/h で通して脱塩した。押し出し液を合わせた体積は約 700ml であった。この溶液中には H<sub>3</sub>(PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·30H<sub>2</sub>O 結晶換算で 102g を含んでいた。得られた 12-リンタングステン酸水溶液を通常の方法で濃縮、放冷、晶析し、固液分離後、12-リンタングステン酸結晶を得た。この結晶について X 線回折、赤外線吸収スペクトル、示差熱分析および化学分析による同定を行い、12-リンタングステン酸であることを確認した。次に、上記 Cs 吸着イオン交換樹脂に、溶離液として 0.5 モル濃度の硫酸を用いて Cs<sup>+</sup> を溶出させた。この溶出液中には Cs<sup>+</sup> として 4.5g 含んでいた。回収率は 90% であった。

#### 【0013】実施例 2

使用済みの触媒を、予め抜き取って分析したところ、次の結果が得られた。

WO<sub>3</sub> : 90 重量%、SiO<sub>2</sub> : 1.97 重量%、Cs<sub>2</sub> : 13 重量%。

水酸化ナトリウム（試薬特級）12.9g を含む水酸化ナトリウム水溶液 1,000ml に上記触媒 100g を加え、90℃ 以上で加熱溶解し、冷却後濾過を行い、極少量の未溶解物を除去し、溶解液 1,000ml を得た。この溶解液の組成は W : 0.388mol/L、Si : 0.03mol/L および Na : 0.33mol/L であった。つぎに、Na 型強酸性陽イオン交換樹脂：ダイヤイオン SK-1B（三菱化成社製、商品名）400ml を充填した内径 30mm、高さ 800mm のガラス管で作成したカラムに、上記の溶解液を流速 500ml/h で通した後、さらにイオン交換水約 400ml を通してカラム内を洗浄した。

【0014】イオン交換処理した流出液について、Cs<sup>+</sup> を分析したが検出されなかった。そこで、H 型強酸性陽イオン交換樹脂：アンバーライト IR-120（ロームアンドハース社製、商品名）300ml を充填した内径 30mm、高さ 500mm のガラス管で作成したカラムに、上記 Cs<sup>+</sup> 除去液を流速 500ml/h で通して脱塩した。押し出し液を合わせた体積は約 1,200ml であった。この溶液中には H<sub>4</sub>(SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·24H<sub>2</sub>O 結晶換算で 107g を含んでいた。得られた 12-ケイタングステン酸水溶液を通常の方法で濃縮、放冷、晶析し、固液分離後、12-ケイタングステン酸結晶を得た。この結晶について X 線回折、赤外線吸収スペクトル、示差熱分析および化学分析による同定を行い、12-ケイタングステン酸であることを確認した。次に、上記 Cs 吸着イオン交換樹脂に、溶離液として 1 モル濃度の硫酸を用いて Cs<sup>+</sup> を溶出させた。この溶出

液中には Cs<sup>+</sup> として 11g 含んでいた。回収率は 90% であった。

#### 【0015】実施例 3

使用済みの触媒を、予め抜き取って分析したところ、次の結果が得られた。

Rb : 10 重量%、MoO<sub>3</sub> : 80.6 重量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 3.4 重量%。

水酸化ナトリウム（試薬特級）7.5g を含む水酸化ナトリウム水溶液 500ml に上記触媒 50g を加え、90℃ 以上で加熱溶解し、冷却後濾過を行い、極少量の浮遊物を除去し、溶解液約 500ml を得た。この溶解液の組成を分析したところ、Rb : 0.117mol/L、Mo : 0.55mol/L および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.02mol/L であった。つぎに、Na 型強酸性陽イオン交換樹脂：アンバーライト IR-120（ロームアンドハース社製、商品名）200ml を充填した内径 19mm、高さ 800mm のカラムに、上記の溶解液を流速 400ml/h で通した後、イオン交換水約 150ml で押し出して洗浄した。

【0016】イオン交換処理した流出液について、Rb を分析したが検出されなかった。そこで、H 型強酸性陽イオン交換樹脂：ダイヤイオン SK-1B（三菱化成社製、商品名）150ml を充填した内径 19mm、高さ 400mm のガラス管で作成したカラムに、上記 Rb 除去液を流速 400ml/h で通して脱塩した。押し出し洗浄液を合わせた体積は約 700ml であった。この溶液中には H<sub>3</sub>(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·30H<sub>2</sub>O 結晶換算で 54.6g を含み、その回収率は 99.5% であった。このケギン型リンモリブデン酸水溶液を通常の方法で濃縮、放冷、晶析し、固液分離後、得られた固体リンモリブデン酸について、X 線回折、赤外線吸収スペクトル、示差熱分析および化学分析による同定を行い、ケギン構造を有するリンモリブデン酸であることを確認した。次に、上記 Rb 吸着イオン交換樹脂に、溶離液として 4 モル濃度の硫酸 500ml を用いて、カラム上部より流速 300ml/h で通液し、Rb を硫酸塩として溶出させた。この溶出液中には Rb として 4.8g 含んでいた。回収率は 96% であった。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明の回収方法によれば、12 型ヘテロポリ酸を 1.1Å 以上のイオン半径を持つ Cs、Rb、Tl、K 等で置換した、使用済みのモリブデン、タングステン系ヘテロポリ酸塩より、遊離酸生成に悪影響を及ぼす Cs、Rb、Tl、K 等を完全に分離して、12 型ヘテロポリ酸を効率よく、かつ純粋に回収することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 伊藤 武生  
東京都板橋区舟渡 3 丁目 14 番 1 号 日本無機化学工業株式会社内

(72) 発明者 佐野 健一  
大分県大分市大字中の州 2 昭和電工株式会社大分研究所内

(72) 発明者 宮原 邦明  
大分県大分市大字中の州 2 昭和電工株式  
会社大分研究所内